

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—117553

⑬Int. Cl.² 識別記号 ⑭日本分類 庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)9月12日
C 08 L 33/12 25(1) C 142.1 6779—4 J
C 08 J 3/08 25(1) A 121.21 6681—4 F 発明の数 1
審査請求 有

(全 9 頁)

⑯アクリルゾル組成物

⑰発明者 利根川一男

狭山市柏原2903番地

⑱特 願 昭53—23589

⑲出 願 人 綜研化学株式会社

⑳出 願 昭53(1978)3月3日

東京都豊島区高田三丁目29番5

㉑発明者 田島久正

号

東京都杉並区松庵2丁目2番21
号

㉒代理人 弁理士 川瀬良治 外1名

明 細 書

1. [発明の名称]

アクリルゾル組成物

2. [特許請求の範囲]

重合性カルボン酸塩のポリマーで処理されたポリメチルメ
タクリレート及びその共重合体の粒子を樹脂分とすることを
特徴とするアクリルゾル組成物。

3. [発明の詳細な説明]

従来プラスチックやオルガソル(以下ゾルと総称する)
としてはポリ塩化ビニルの粉末を可塑剤又は可塑剤と希釈剤
等の液体成分中に分散したゾルが広く使用されていて、他の
樹脂を用いたゾルは殆んど実用されていない。これはポリ塩
化ビニルの物性が優れている上に、ポリ塩化ビニルに対して
適当な可塑剤が多く、実用化し易い為であつたからである。
しかしポリ塩化ビニルは耐候性に弱い欠点があり、さらに近

来は毒性問題も発生するに及び、耐候性がよくしかも毒性の
ないメタクリル樹脂及びその共重合体を用いたゾル(以下ア
クリルゾルと称す)の出現が望まれてきた。

アクリルゾルはポリメチルメタクリレート及びその共重合
体の粉末を適当な可塑剤又は可塑剤と希釈剤など液体成分中
に分散せしめたゾルで、作業に過する流動性と、このゾルを
長期保存した場合に粘度上昇等を起さない安定性と、さらに
このゾルを使用するに当り、適当な温度でゲル化させた場合、
樹脂と可塑剤が均一になる相溶性の3者を兼備することが必
要である。しかしながら上記の安定性と相溶性とは相反する
性質であるため、常温で安定なゾルは適当な温度における相
溶性が得られず、適当な温度において相溶性のあるゾルは常
温における安定性が得られないことになり、実用を阻害され
ていた。例えば特開昭51-71344にはガラス転移点35
℃以上、平均重合度400以上、平均粒子寸法0.1~500

μm のポリメチルメタクリレート及びその共重合体を用いたゾルが示されているが、このようにポリマーを制限してもその安定性は粘度数が3以内となつてゐる。ここに粘度数とはゾルを8日間放置した後の粘度を初期粘度で除した値である。実用的見地からすれば、この値は甚だ大きいといわざるを得ず、ゾルを調製した後、数日間で使用し切らねばならない不便を生じる。ましてゾルとして商品の流通経路に乗せることは不可能である。このようにアクリルゾルの相溶性を保持しつつ、安定性を維持することは非常に難しい問題である。

本発明者らは重合性カルボン酸塩のポリマーで処理されたポリメチルメタクリレート及びその共重合体を使用することにより、これをゾル化して得られるゾルの相溶性を害することなく、安定性を飛躍的に増大せしめ、その結果、流動性、安定性、相溶性の3者を兼備したアクリルゾルを得、本発明を完成するに至つた。以下にその詳細を説明する。

上を用うることができる。モノマーの使用割合は用途に応じて適宜選択するので特に制限はないが、反応性モノマーは全モノマーの5%以内で十分目的を達することができる。

以上のモノマーをポリマーにする為の重合方法は公知の乳化重合、懸濁重合を用いる。即ち乳化重合においては、乳化剤を含有する水中にモノマーを分散乳化せしめ、水溶性の重合開始剤を添加して重合反応を行うが、このとき保護コロイドを併用することもあり、乳化剤を使用しない場合もある。懸濁重合においては、保護コロイドを含有する水中に疎水性重合開始剤を含有したモノマーを分散懸濁して重合反応を行うが、このとき乳化剤を併用することもある。一般に乳化重合では $5\mu\text{m}$ 以下の小さい粒子が得られやすく、懸濁重合では $20\mu\text{m}$ 以上の大きい粒子が得られやすい。本発明に対しては乳化重合、懸濁重合ともに公知の方法を適用すればよく、特に制限はない。かくして得られた反応液はポリメチルメ

本発明に使用するポリメチルメタクリレート及びその共重合体はメチルメタクリレート又はメチルメタクリレートと他のモノマーを乳化重合又は懸濁重合して得ることができる。モノマーとしてはメチルメタクリレートと共重合し得る重合性モノマーが用いられ、例えば $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルコール、シクロヘキシルアルコールのメタクリレート； $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルコール、シクロヘキシルアルコールのアクリレート；アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-ジメチルアクリルアミド、*N*-ジメチルメタクリルアミド；酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸；ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピルアクリレート及びメタクリレート；*N*-メチロールアクリルアミド及びメタクリルアミド、グリンジルメタクリレート；エチレングリコールジアクリレート及びジメタクリレートなどが挙げられ、これらの1種又は2種以

クリレート又はその共重合体の粒子が水中に分散懸濁した懸濁液の形で得られる。（以上の公知の乳化重合、懸濁重合を前段重合と仮称する。）

本発明は上記前段重合で得られたポリメチルメタクリレート及びその共重合体の粒子を重合性カルボン酸塩のポリマーで処理するのであるが、その方法は次のように行う。即ち前段重合反応に引き続き、この反応液に重合性カルボン酸を添加し、さらに重合反応を継続する。（この重合反応を後段重合と仮称する。）後段重合終了後、生成したカルボン酸ポリマーのカルボキシ基を造塩する。かくして重合性カルボン酸塩のポリマーで処理されたポリメチルメタクリレート及びその共重合体を得ることができる。

後段重合に使用する重合性カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸があり、これらの1種又は2種以上を使用する。重合性カルボン酸の使用量は前段重合

に用いたモノマーの総量の0.5～2.0%が用いられ、0.05%以下ではゾルの安定性向上の効用に乏しく、2.0%以上ではゾルの相溶性を害するようになる。又後段重合に使用する重合性カルボン酸は他のモノマーと混合して使用することもでき、この場合混合されるモノマーはメチルメタクリレート及び前段重合に使用される前記モノマーの中から選出するのが好ましい。

後段重合は前段重合に引き継ぎ行うので、あらたに重合開始剤、保護コロイド、乳化剤等を添加する必要はないが、これらの追加を妨げない。追加する場合は前段重合に使用したものと同様のものを追加する方が混合がよいが異種のものでも差支えはない。前段重合を終了して得た懸濁液に重合性カルボン酸を加え、あらためて後段重合を行うことも可能であり、この場合は前段重合に際して用いた重合開始剤は既に活性を失っているため、後段重合に際しては重合開始剤を追加しな

メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等の重合性カルボン酸を選んだ場合には、後段重合を省略し、前段重合の終了後、上記造塩剤を用いてカルボキシル基を造塩することによりゾルの安定性を向上することができる。この場合の造塩剤の使用量はカルボキシル基に対し当量以下で十分目的を達することができる。

重合性カルボン酸塩のポリマーで処理されたポリメチルメタクリレート及びその共重合体を得るために、前段重合に引き継ぎ、又は前段重合終了後、重合性カルボン酸に代えて重合性カルボン酸塩を添加して後段重合を行うことも可能であり、ゾルの安定性向上に同様の効果があり、この場合は後に造塩する必要がない。いずれにしても前段重合の反応液又は懸濁液には重合性カルボン酸又は重合性カルボン酸塩というモノマーを添加して後段重合を行うことが重要で(重合性カルボン酸の場合は後段重合後造塩することは勿論である)、この

ければならない。追加する重合開始剤は前段重合に用いたものと同様のものが便利であるが、異種のものを用いても差支えはない。

後段重合終了後得られた懸濁液は、これに造塩剤を加えて重合性カルボン酸ポリマーのカルボキシル基を造塩する。造塩剤としてはNa, K, Li, NH_4 , Ca, Mg, Ba, Zn, Fe, Cu, Al, Ni, Coの水酸化物、酸化物、無機酸塩、有機酸塩及び有機アミン類が挙げられる。概していえば、1価のイオンよりも多価のイオンの方が、又モノアミンよりも多価アミンの方がゾルの安定性に及ぼす効果が大きい。これら造塩剤の添加量は使用した重合性カルボン酸のカルボキシル基に対し当量になるように添加するのが好ましいが、当量以下であつてもゾルの安定性向上には有効である。又当量以上に添加しても過剰部分は後に行う水洗工程で除去できるので差支えはない。前段重合におけるモノマーとしてアクリル酸、

ような処理によりポリメチルメタクリレート及びその共重合体の粒子は重合性カルボン酸塩のポリマーによつて密に被覆され、その為に常温における可塑剤に対しての溶解性を失い、ゾルの安定性に寄与するものと思われる。前段重合の反応液又は懸濁液に重合性カルボン酸又は重合性カルボン酸塩のポリマーを添加しても、ゾルの安定性を増大する効果はみられない。

かくして得られた樹脂懸濁液は公知の方法に従つて篩過、水洗、乾燥、粉碎等を行い粉末とする。場合により懸濁液を直接噴霧乾燥して粉体とすることも可能である。

以上の如くして得られた樹脂粉末は次にゾル化する。ゾル化はこの樹脂粉末を可塑剤又は可塑剤と希釈剤に分散することにより達成される。

可塑剤はゾルの流動性を保持するための重要成分であるとともに、使用時には適当な温度で樹脂分と相溶して均一なゲ

ルを形成しなければならぬ。本発明の樹脂と相溶性のよい可塑剤としては $C_1 \sim C_9$ ジアルキルフタレート及びその混基フタレート、ブチルベンジルフタレート、ジベンジルフタレート等のフタル酸エステル；トリフェニル、トリクレジル、トリキシレニル、トリオクチルホスフェート及びその混基ホスフェート；メチルフタリルエチル、エチルフタリルエチル、ブチルフタリルブチルグリコレート；ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル及びジベンゾエート；ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル及びジベンゾエート；ジベンジルトルエンが挙げられる。又部分的に相溶性のある可塑剤としては $C_{10} \sim C_{20}$ ジアルキルフタレート及びその混基フタレート；ジイソデシルサクシネート；ジブチル、ジオクチル、ジイソデシルアジベート；ジブチル、ジオクチルアゼレート；ジブチル、ジオクチルセバケート；ジオクチルテトラヒドロフタレート；トリオクチル

本発明のゾルを形成する可塑剤成分として低分子量樹脂（オリゴマー）を併用することができる。低分子量樹脂は一般の可塑剤よりは粘度が高いため、可塑剤成分の20%以内を用いるが、これらの併用により形成ゲルに強靱性を与えるのに有効である。本発明のゾルに使用し得る低分子量樹脂としては、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリレート及びメタクリレートのオリゴマー；低分子量ポリエステル；オリゴステレン；液状ポリブタジエン；アルキッド樹脂；ブチル化した尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂；エポキシ樹脂等が挙げられる。

以上に記載した可塑剤は単独に又は2種以上を混合して使用され、しかも本発明の樹脂を使用する限り、樹脂の粒子径、ガラス転移点 T_g に関係なく使用できることが大きな利点である。例えばポリメチルメタクリレートの粒子径0.05～0.08 μm の微細粒子をトリクレジルホスフェートでゾル化

トリメリテート；水添トリフェニルがある。

本発明のゾルを形成するのに反応性可塑剤を併用することができる。反応性可塑剤はゾル形成時には流動性を与える液体成分としての作用を示し、ゲル形成時にはその官能基が反応して分子量が増大し、可塑剤の揮散を防ぐとともに、形成ゲルに硬さを与える作用を有する。本発明の樹脂に相溶性のよい反応性可塑剤としてはエチレングリコール、ポリエチレングリコールのジアクリレート及びジメタアクリレート；プロピレングリコール、ポリプロピレングリコールのジアクリレート及びジメタアクリレート；ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート；トリメチロールプロパントリメタクリレート及びトリアクリレート；オリゴエステルアクリレートなどがあり、これらの使用量は可塑剤成分の30%以内で十分目的を達し得る。これら反応性可塑剤はゲル形成温度以下で分解する重合触媒とともに使用する。

すると、得られたゾルはゲル化に際して均一なゲルを形成し、相溶性は極めてよいが、このゾルは常温において24時間以内に増粘ゲル化するので実用に堪えない。しかし本発明の処理に従えば、かかる微細粒子と雖も同様ゾル化するとき、このゾルは常温で1ヶ月以上安定であり、しかもゲル化に際しては均一なゲルを形成し、相溶性は損われていない。又メチルメタクリレートとブチルアクリレート60/40の共重合体の T_g は20℃であり、このように T_g の低い樹脂をジオクチルフタレートでゾル化すると常温で数時間以内にゲル化し、事実上ゾルを形成し得ないに拘らず、本発明に従った同組成の共重合体は同様にゾル化すると、このゾルは1ヶ月以上安定であり、しかもゲル形成に際しては均一なゲルを形成する。このように本発明のゾルは安定性が極めて優れており、しかも相溶性を害することがない。

共重合体の T_g は下記のようにフォックスの式で算出する

ことができる。〔T.G.Fox, Bull. Am. Phys. Soc., Vol. 1,

123(1956)〕

$$\frac{1}{T_{gco}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{W_n}{T_{gn}}$$

〔ここに T_{gco} は共重合体の $T_g(^{\circ}K)$ であり、 T_{g1} 、 T_{g2} …… T_{gn} はそれぞれモノマー1, 2…… n から得られるホモポリマーの $T_g(^{\circ}K)$ であり、 W_1 、 W_2 …… W_n はそれぞれモノマー1, 2…… n の重量分率を示す〕。前記共重合体の T_g は本式により算出したものであり、以下においても同様である。

常温におけるゾルの安定性の判定基準としては前記粘度数が尺度となるが、実用的見地からすれば、ゾルを40℃に保持した場合の粘度比(記号 V_r とする)で判断する方がより实际的である。即ち V_r はゾルを40℃に7日間保持した後25℃における粘度を初期粘度(25℃)で除した値として定義する。そして V_r が3以内であれば実用上十分な安定性があると認められる。 V_r が3の場合であつても、常温1

調節にも有効であり、さらに形成ゲルに硬さを与える。充填剤としては沈降性炭酸カルシウム、バライタ、クレー、コロイダルシリカ、マイカ粉、珪藻土等があり、予め可塑剤によく分散させてから配合するのがよい。

本発明のゾルの降伏値を高める目的にゲル化剤(チキントロップ剤)を配合することができる。ゲル化剤には金属石鹼、超微粒子の沈降性炭酸カルシウム、シリカエアゲルなどがあり、5PHR以内の少量の添加で目的を達することができる。

本発明のゾルを着色するには顔料又は染料を添加する。顔料はゾルに直接添加してもよいが、予め可塑剤と練合わせてから添加すると形成ゲルの光沢を害することがない。顔料として金属粉(アルミ粉、銅粉)を添加すれば耐候性のよいメタリック塗装ができる。染料は油性染料を直接ゾルに添加しても着色が可能である。

特開昭54-117553(5)

ヶ月後の粘度は初期粘度の3倍以内であり、又ゾルが40℃、

7日間にゲル化せず、 V_r が計算できる状態であれば V_r が3以上の値となつてもなお自家用ゾルとして使用するのに十分な安定性がある。従つて V_r は前記常温における粘度数よりもさらに厳しい基準であることがわかる。

希釈剤はゲル形成温度で揮散し、形成ゲル中には残存しないが、ゾルの流動性を調節するのに有効な成分である。希釈剤としては、溶剤として一般に利用されているものが適用でき、その有する沸点が60～280℃の範囲の溶剤が希釈剤として適当である。280℃以上の沸点を有する溶剤を希釈剤として配合した場合は、ゲル形成温度においても十分揮散せず、形成ゲル中に残存してゲルの性能を低下させることがある。

本発明のゾルには使用目的に応じて充填剤を配合することができる。充填剤は増量によるコスト低下のほか流動性の

本発明のゾルには以上のほかに目的に応じて各種の添加剤を配合することができる。例えばレベリング剤、タック防止剤、離型剤、消泡剤、発泡剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、阻燃剤、香料などである。

本発明のゾルを適用するにはディップコーティング、ナイフコーティング、ロールコーティング、カーテンフローコーティングなどのコーティング、ディップモールディング、キャストモールディング、スラッシュモールディング、ローテーションモールディングなどの成型法のほか、浸漬法、刷毛塗り、スプレー、静電塗装など各種の適用方法が使用できる。

本発明のゾルを用いてゲルを形成させるには適当なゲル形成温度と処理時間が必要である。ゲル形成温度は70～260℃の範囲にあり、処理時間は30秒～90分が用いられる。ゾルはこのゲル化条件で均一なゲルを形成する。ゲル化条件

は使用するゾルの種類、適用される物質（基材）に従つて適宜決定するが、概していえば、ゾルを形成する樹脂の粒子が粗大な程、又樹脂の T_g が高い程、高温、長時間を要する傾向があり、又塗膜厚又は成型品の大きさが大なる程、高温、長時間にする必要がある。ゲル化条件は適用する基材によつても異なり、紙、布、プラスチック等への適用には低温、短時間が必要しく、銅板、アルミ板等金属への適用には高温、短時間が有利である。

本発明のゾルは塗料、インキ、接着剤、粘着剤、シーリング剤等に用いられ、又雑貨、玩具、工業部品、電気部品等の成型品にも応用できる。紙布等に適用すれば人造皮革、敷物、衣料、防水シート等になり、金属板に適用すれば防蝕性金属板（プレコートメタル）とすることができる。

以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれにより制限を受けるものではない。又実施例の配合は特記しない限り

2部、 KPS 0.05部を添加し、引續き重合をさらに1時間継続した。重合終了後、反応液を冷却し、水酸化バリウム2部を加え造塩した。得られた懸濁液を濾過、水洗、乾燥粉砕して平均粒径 $4.0\mu m$ のポリマー82部を得た。

このポリマー50部に TCP 50部を加えて得たゾルの粘度（25℃）は31pであつた。このゾルを40℃に7日間保持した後の粘度（25℃）は34pであり、 V_r は1.11であつた。このゾルをブリキ板に塗布し、170℃に30分加熱すると均一なゲルを形成した。

本発明によらず、前段の懸濁重合のみで得たポリメタクリレートを用いて上記同様に配合したゾルの粘度（25℃）は28pであつたが、このゾルを40℃に保持すると4日間でゲル化した。

実施例 2

実施例1に使用した MMA に代えて $MMA/BMA=80/20$

特開昭54-117553(6)

重量部を示す。尚説明の簡略化のために化合物名に略号を用

用するが、それは表-1によるものである。

略号	化合物名	表-1 略号	化合物名
MMA	メチルメタクリレート	TCP	トリクレジルホスフェート
BMA	n-ブチルメタクリレート	TXP	トリキシルニルホスフェート
BA	n-ブチルアクリレート	DOS	ジn-オクチルセバケート
AA	アクリル酸	BBP	ブチルベンジルフタレート
MAA	メタアクリル酸	KPS	過硫酸カリ
DOP	ジn-オクチルフタレート	$AIBN$	アゾビスイソブチロニトリル

実施例 1

攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却器を装着した1ℓの四つ口フラスコに MMA 100部、水200部、 $AIBN$ 1.3部、ポリアクリル酸ナトリウム2部、リン酸水素二ナトリウム6部を入れ、常法に従い窒素気流中82℃に3時間懸濁重合を行つた。3時間後、反応温度を下げることなく MAA

（コポリマーの T_g 84℃）の混合物を用い、他は実施例1と同様に操作して平均粒径 $4.0\mu m$ のポリマー80部を得た。

このポリマー50部に BBP 50部を加えて得たゾルの粘度（25℃）は37pであつた。このゾルを40℃に7日間保持した後の粘度（25℃）は45pであり、 V_r は1.22であつた。このゾルをブリキ板に塗布し150℃に30分加熱すると均一なゲルを形成した。

本発明によらず、前段の懸濁重合のみで得た同組成の共重合体を用いて上記同様に配合したゾルの粘度は28pであつたが、このゾルを40℃に保持すると2日間でゲル化した。

実施例 3

攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却器を装着した1ℓの四つ口フラスコに MMA 100部、水200部、 KPS 0.3部、ポリオキシエチレンノニルフェノール4部、ナトリウムシウリルサルフェート1部を入れ、常法に従い窒素気流中82

て4時間乳化重合を行った。4時間後、反応温度を下げる
ことなくA A 3部を添加し、さらに重合を1時間継続した。
重合終了後、反応液を冷却し、酸化カルシウム1.2部を加え
造塩した。得られた懸濁液をろ過、水洗、乾燥粉砕して粒径
0.05~0.08 μm のポリマー74部を得た。

このポリマー50部にD O P 50部を加えて得たゾルの粘
度(25℃)は39 pであつた。このゾルを40℃に7日間
保持した後の粘度(25℃)は71 pであり、 V_r は1.82
であつた。このゾルをブリキ板に塗布し、120℃に10分
加熱すると均一なゲルを形成した。

本発明によらず、前段の乳化重合のみで得たポリメチルメ
タクリレートを用いて上記同様に配合したゾルの粘度は33 p
であつたが、このゾルを40℃に保持すると12時間でゲル
化した。

実施例 4

洗、乾燥粉砕して粒径0.3~2 μm のポリマー81部を得た。

このポリマー50部にT C P 50部を加えて得たゾルの粘
度(25℃)は33 pであつた。このゾルを40℃に7日間
保持した後の粘度(25℃)は54 pであり、 V_r は1.64
であつた。このゾルをブリキ板に塗布し、140℃に20分
加熱すると均一なゲルを生成した。

本発明によらず、前段の乳化重合のみで得たポリメチルメ
タクリレートを用いて上記同様に配合したゾルの粘度は35 p
であつたが、このゾルを40℃に保持すると3日間でゲル化
した。

実施例 6

実施例5と全く同様の操作によつてM M A 100部を前段
重合し、M A A 3部を添加して後段重合を行い、造塩剤のみ
を変更して得たポリマー50部をT C P 50部でゾル化した
ものの V_r は表-3の通りであつた。

実施例3と全く同様の操作により、次の共重合体を作製し

た。これらのポリマー50部にD O P 50部を加えて得たゾ
ルの安定性(V_r)は表-2の通りであつた。

表-2

No.	共重合体	モノマー比	T_g (℃)	粒径(μm)	ゾル粘度(p/25℃)		
					初期	40℃7日後	V_r
1	MMA/BMA	80/20	84	0.05~0.08	42	85	2.02
2	MMA/BMA	60/40	65	0.05~0.08	48	106	2.21
3	MMA/BA	60/40	20	0.05~0.08	53	148	2.79

実施例 5

実施例3と同様の装置にM M A 100部、水200部、
K P S 0.3部、ポリビニルアルコール0.2部を入れ、常圧に
従い窒素気流中82℃で3時間乳化重合を行った。3時間後
反応温度を下げることなくM A A 3部を添加し、さらに重合
を1時間継続した。重合終了後、反応液を冷却し、硫酸アル
ミニウム2部を加えて造塩した。得られた懸濁液をろ過、水

表-3

No.	造塩剤	添加量 (部)	粒径(μm)	ゾル粘度(p/25℃)		
				初期	40℃7日後	V_r
4	炭酸アンモニウム	1.7	0.3~2	38	173	4.55
5	水酸化ナトリウム	1.4	0.3~2	43	187	4.34
6	酢酸亜鉛	3.8	0.3~2	36	106	2.94
7	ジメチルアミン	1.5	0.3~2	35	83	2.37

実施例 7

実施例3の前段重合と全く同様の操作によつてM M A 100
部を4時間乳化重合し、4時間後、反応温度を下げるることな
くメタアクリル酸ナトリウム5部を添加し、さらに重合を1
時間継続した。重合後得られた懸濁液をろ過した後、得られ
たケーキを乾燥、粉砕して平均粒径0.1 μm のポリマー72
部を得た。このポリマーをAとする。

実施例3の前段重合と全く同様の操作によつてM M A 100
部を4時間乳化重合して得た常態の懸濁液にM A A 3部、

KPS 0.05部を添加してあらためて80℃に1.5時間後段重合を行つた。重合終了後反応液を冷却し、水酸化カルシウム2.1部を加えて造塩した。得られた懸濁液をろ過、水洗、乾燥、粉碎して平均粒径0.1 μ mのポリマー75部を得た。このポリマーをBとする。

A, B各ポリマー50部にTCP50部を加えて得たゾルの V_a は表-4の通りであつた。

ポリマー	平均粒径(μ m)	表-4 ゾル粘度(η /25℃)		V_a
		初期	40℃ 7日後	
A	0.1	3.7	2.10	5.67
B	0.1	3.2	5.5	1.72

実施例 8

実施例1のポリマー100部、BBP80部、DOP10部から成るゾルを金型に厚さ5mmに流し込み、170℃に30分加熱ゲル化させた。形成ゲルを金型から剥しとると、

屈折り曲げても亀裂を生じなかつた。この塗膜はウエザオメーター3,000時間のテストにおいて変色、クラック等を生ぜず、優れた耐候性を示した。

実施例 11

実施例10のゾルにアルミ粉8部を配合し、これを0.3mm厚鉄板にドクターブレードを用いて60 μ m厚に塗布した。これを200℃に70秒加熱すると強靱でしかも美麗なメタリック塗膜が得られ、この塗膜はデュポン衝撃試験機による1/2" ϕ 、1kg、50cm高のテストに合格した。

実施例 12

実施例3のポリマー100部、TCP80部、DOP35部、アジカカーボナマイド2部、シリカエアロゲル1部より成るゾル配合物をバーコーターを用いて100 μ m厚に塗布した。このウェブを150℃に3分加熱してゲルを形成させて後、200℃に2分保ち発泡させることによつて柔軟な発泡レザ

弾力性がありしかも強靱な成型板が得られた。この成型板は透明で、ゴムのように柔軟であつた。

実施例 9

実施例8のゾルをドクターブレードを用いて平滑なニッケル板上に250 μ m厚に塗布し、170℃に30分加熱ゲル化させた後、生成フィルムを25mm \times 6cmに切断して剥しとり、ショッパード引張試験機で測定した抗張力は88kg/cm、伸びは213%であつた。

実施例 10

実施例5のポリマー100部、TCP90部、テトラエチレングリコールジベンゾエート10部、ソルベントナフサ6部より成るゾルに酸化チタン12部を配合し、0.3mm厚鉄板にドクターブレードで100 μ m厚に塗布した。この塗布板を220℃に50秒加熱しゲル化させると、光沢のある強靱な白色塗膜(鉛筆硬度2B)が得られ、この塗膜鉄板を180

一を得ることができた。

実施例 13

実施例4、 δ 3のポリマー100部、TXP60部、DOP40部、DOS10部、沈降性炭酸カルシウム8部より成るゾル配合物を、ドクターブレードを用いてポリエステルフィルムに塗布し(塗布厚25 μ m)、90℃に3分加熱ゲル化させ、粘着フィルムを作成した。この粘着フィルムをステンレス板に貼りつけ(2kgローラー、2往復)、24時間後のショッパード引張試験機による剥離強度は850g/25cmを示した。

実施例 14

実施例4、 δ 1のポリマー100部、TCP80部、テトラプロピレングリコールジグリシジルエーテル30部、トリメチロールプロパントリメタクリレート3部、 δ -ブチルパーオキシベンゾエート0.5部、クレール12部より成るゾル配

合物を銅板に塗布（膜厚 $20\mu m$ ）し、塗布面に別の銅板を
 乗せ、ゾルを2枚の銅板で挟んだ。（接着面積 $1.2cm \times 1.3$
 cm ）。これを $180^{\circ}C$ に10分加熱しゲル化させた。冷却後
 $25^{\circ}C$ における引張試験において $3.4kg/cm$ のせん断接着力
 を示した。

特許出願人 綜研化学株式会社
 代理人 井理士 川瀬良治
 同 井理士 吉野孝親

特開昭54-117553(9)
 手続補正書

昭和54年3月16日

特許庁長官 熊谷 孝二 様

1. 事件の表示

昭和53年特許願第23589号

2. 発明の名称

アクリルゾル組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 綜研化学株式会社

4. 代理人

150
 住所 東京都渋谷区桜ヶ丘24番8号
 ナサンマンション新南平台（電話476-2571）

氏名 井理士（6323）川瀬良治

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
 (2) 明細書中の記載を下記のとおり補正する。

頁	行	補正前	補正後
1	9	オルガンゾル	オルガノゾル
2	5	稀釈剤	希釈剤
3	10	処理	被覆
6	5~6	処理	被覆
6	10	処理	被覆
6	14	メタクリ酸	メタクリル酸
9	7	処理	被覆
29	13	用いて $100\mu m$	用いて綿布上 $100\mu m$

特許請求の範囲

「重合性カルボン酸塩のポリマーで被覆されたポリメチルメ
 タクリレート及びその共重合体の粒子を樹脂分とすることを
 特徴とするアクリルゾル組成物。」